

## PLASTIC FILM WITH ANTISTATIC LAYER

Patent Number: JP62270335  
Publication date: 1987-11-24  
Inventor(s): SATAKE IEMI; UEHARA GORO  
Applicant(s): FUJI PHOTO FILM CO LTD  
Requested Patent: JP62270335  
Applicant Number: JP19860115521 19860519  
Priority Number(s): JP19860115521 19860519  
IPC Classification: B32B7/02; B32B27/18; C08J7/04; H01B5/14  
EC Classification:  
Equivalents:

### Abstract

OBJECT: The present invention has its object for providing a plastic film with an antistatic layer, which has an excellent resistance to damage and no temperature dependence.

CONSTITUTION: A plastic film with an antistatic layer, which is formed by coextruding a material for a plastic film and a material for a plastic film containing at least a crystalline metal oxide selected from a group consisting of ZnO, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, MgO, BaO, MoO<sub>3</sub> and SnO<sub>2</sub> and/or at least one of these crystalline complex oxides at a time.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-270335

⑤ Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	④ 公開 昭和62年(1987)11月24日
B 32 B 27/18		D-7731-4F	
H 01 B 5/14		A-7227-5E	
// B 32 B 7/02	104	6804-4F	
C 08 J 7/04		D-7446-4F	審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑬ 発明の名称 帯電防止層を有するプラスチックフィルム

⑭ 特 願 昭61-115521

⑮ 出 願 昭61(1986)5月19日

⑯ 発 明 者 佐 竹 舎 巳 南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内

⑰ 発 明 者 上 原 五 郎 南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内

⑱ 出 願 人 富士写真フィルム株式 南足柄市中沼210番地  
会社

⑲ 代 理 人 弁理士 滝田 清暉

明細書

1. 発明の名称

帯電防止層を有するプラスチックフィルム

2. 特許請求の範囲

1) プラスチックフィルム用の原料と  $ZnO$ 、 $TiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $In_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $MgO$ 、 $BaO$ 、 $MoO_3$ 、 $SnO_2$  の中から選ばれた少なくとも1種の結晶性金属酸化物及び／又は、これらの結晶性複合酸化物の少なくとも1種を含有したプラスチックフィルム用の原料とを同時に共押し出しすることにより形成せしめた帯電防止層を有するプラスチックフィルム。

2) 結晶性金属酸化物及び／又は複合酸化物を有する層が、該酸化物を有しないプラスチックフィルムの少なくとも一方の面を被覆する如く、設けられている特許請求の範囲第1項に記載の帯電防止層を有するプラスチックフィルム。

3) 結晶性金属酸化物及び／又は複合酸化物を有する層が、該酸化物を有しないプラスチックフィルムに挟まれて設けられている特許請求の範囲第

1項に記載の帯電防止層を有するプラスチックフィルム。

4) プラスチックフィルム用の原料がポリエステル樹脂であることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第3項の何れかに記載の帯電防止層を有するプラスチックフィルム。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、帯電防止層を有するプラスチックフィルムに関する。更に詳しくは、本発明は共押し出しによって製造することのできる帯電防止層を有するプラスチックフィルムに関する。

(従来の技術)

従来、透明性の高分子フィルムに金、白金、銀、パラジウム、アルミニウム等の金属薄膜を形成したり、酸化インジウム、酸化スズ、酸化カドミウム、沃化銅等の半導体薄膜を形成せしめた透明導電性プラスチックフィルムが知られており、これらはディスプレイ用透明電極、透明発熱体、静電シールド透明窓、光返折透過フィルム等に使用さ

れている。これらは、通常、真空蒸着法、CVD法、イオンプレーティング法或いはスパッタリング法等の蒸着系の方法によって製造されているが、これらの方法で使用する装置は複雑且つ高価であって、大量に使用する汎用性の透明導電フィルムの製造を目的とする場合には不向きである上、一般に、金属の自由電子が吸収するエネルギーが可視光域に近接しているため透明性が悪く、又、透明導電膜と高分子フィルムとの密着が十分でなく、透明電極を製造する種々の工程で透明導電膜が剝離したり、使用時の耐久性が十分でないという欠点があった。これらの欠点のうち、特に密着力に関する改良は種々なされている（例えば、特開昭60-131238号、同60-131711号、特公昭60-39090号）が、尚、耐摩耗性等の耐久性が十分ではない。

一方、塗布によって透明フィルム上に第4級アンモニウム塩等の帯電防止剤（例えば特開昭52-136274号）、界面活性剤（例えば、特公昭60-44149号）、カーボンブラック（例

えば、特公昭60-214945号）その他の導電性粉末（例えば特開昭61-240号）の層を設ける方法も知られているが、界面活性剤等によるイオン伝導を利用した場合には導電性が湿度の影響を受け、特に低湿度においては導電性が不十分となる上、水洗によって導電性が失われる。更に、塗布コーターと乾燥設備をオンラインで結合するためには、防塊の観点から水系の塗布に限定され、又塗布と乾燥をオンラインで行う場合には設備が大規模となるという不都合もある。

又、フィルムの表面に導電性層を設ける方法においては、フィルムの両面で表面抵抗を下げる必要がある場合には、当然のことながらフィルムの両面に導電性層を設けることが必要であり煩雑である。これらの欠点を防止するために、アルキル（アリアル）スルホン酸塩、ポリアルキレングリコール等の界面活性剤をフィルム中に練り込んだ場合には（例えば特開昭52-47072号、特開昭56-149455号）、経時によって界面活性剤が表面に析出し、べたつきや曇の原因と

なったり、水洗によって帯電防止能が失われるのみならず、帯電防止剤によってはフィルムとの相容性が悪く、フィルムが失速するという欠点があった。又、カーボンブラック等を使用した場合には透明性が不十分であるという欠点があった。

（発明が解決しようとする問題点）

本発明者等はかかる従来の欠点を解決すべく鋭意検討した結果、微粒子化した導電性金属酸化物をプラスチックフィルム中に練り込んだ場合には、耐傷性が良好で湿度依存性のない導電性プラスチックフィルムを得ることができること及び、該導電性プラスチックフィルムと、導電性微粒子を含有しないプラスチックフィルムを共押し出しにより積層することにより、任意のプラスチックフィルムに極めて高性能の帯電防止能を付与することができることを見だし、本発明に到達した。

従って本発明の第1の目的は、耐傷性が良好で湿度依存性の無い帯電防止層を有するプラスチックフィルムを提供することにある。

本発明の第2の目的は、湿度依存性がなく透明

性及び耐傷性に優れた、帯電防止層を有するプラスチックフィルムを提供することにある。

本発明の第3の目的は、易滑性があり湿度依存性のない帯電防止層を有するプラスチックフィルムを提供することにある。

本発明の第4の目的は、導電性を容易に調整することのできる、耐傷性に優れ、湿度依存性のない帯電防止層を有するプラスチックフィルムを製造する方法を提供することにある。

（問題を解決するための手段）

本発明の上記の諸目的は、プラスチックフィルム用の原料と $ZnO$ 、 $TiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $In_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $MgO$ 、 $BaO$ 、 $MoO_3$ 、 $SnO_2$ の中から選ばれた少なくとも1種の結晶性金属酸化物及び/又は、これらの結晶性複合酸化物の少なくとも1種を含有したプラスチックフィルム用の原料とを、同時に共押し出しすることにより形成せしめた帯電防止層を有するプラスチックフィルムによって達成された。

本発明で使用するプラスチックフィルム用原料

としては、例えば、セルローストリアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート等のセルロース系原料、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系原料、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン等を使用することができるが、中でもポリエステル、ポリカーボネート及びポリエチレンが好ましく、特に寸法安定性、成型性、フィルム強度等の観点からポリエステルが好ましい。

これらの原料には必要に応じて着色剤、紫外線吸収剤や熱線カット剤等を添加しても良い。

本発明で帯電防止層に使用する導電性金属酸化物としては、例えば、 $ZnO$ 、 $TiO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $In_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $MgO$ 、 $B_2O_3$ 、 $MoO_3$ 等の結晶性金属酸化物及びこれらの複合酸化物を挙げることができるが、これらの中でも特に $ZnO$ 、 $TiO_2$ 及び $SnO_2$ が好ましく、複合酸化物としては、 $ZnO$ に対して $Al$ 、 $In$ 等、 $TiO_2$ に対して $Nb$ 、

$Ta$ 等、 $SnO_2$ に対して $Sb$ 、 $Nb$ 、ハロゲン元素等の異種元素を0.01~30mol%含むものが好ましく、特に0.1~10mol%含むものが好ましい。結晶内に酸素欠陥を有するもの、及び前記金属酸化物に対して所謂ドナーとなる異種原子を少量含む場合には、導電性が向上するので好ましい。

これらの導電性金属酸化物を、その粒径が直径0.1 $\mu$ ~2 $\mu$ 好ましくは0.1 $\mu$ ~1 $\mu$ の微粒子として使用することが、これらを練り込んだフィルムの透明性を良好に保つ上で好ましい。

このような導電性微粒子は次のようにして製造することができる。即ち、第1の方法は、金属酸化物微粒子を焼成によって製造し、次いで導電性を向上せしめる異種原子の存在下に熱処理する方法であり、第2の方法は、焼成して金属酸化物の微粒子を製造する際に、導電性を向上せしめる異種原子を共存せしめる方法、そして第3の方法は、焼成して金属微粒子を製造する際に、雰囲気中の酸素濃度を下げて酸素欠陥を導入する方法であり、

これらの方法は適宜組み合わせることもできる。これらの詳細は、例えば特開昭56-143430号に記載されている。

本発明においては、導電性粒子径を上記の範囲に調整するために、粒子同志が凝集して粗大粒子となることを防止する目的で導電性向上には直接寄与しない微細な粒子を、微粒子化助剤として導電性微粒子を製造する際に共存せしめることができる。この目的に利用される粒子としては、導電性を高める目的で製造されたものではない微細な金属酸化物粒子（例えば $ZnO$ 、 $TiO_2$ 、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $BaO$ 、 $WO_3$ 、 $MoO_3$ 、 $P_2O_5$ 等）、 $BaSO_4$ 、 $SrSO_4$ 、 $CaSO_4$ 、 $MgSO_4$ 等の硫酸塩の微粒子、 $MgCO_3$ 、 $CaCO_3$ 等の炭酸塩の微粒子等を挙げることができる。

微細な導電性粒子製造についての更に詳細な説明は、例えば特開昭56-143430号に記載されている。

本発明における帯電防止層の抵抗は、該フィル

ム中の導電性微粒子の体積含有率を調節することにより容易に調整することができる。導電性微粒子の割合は体積含有率で10%~80%であることが好ましい。

本発明の帯電防止層を有するプラスチックフィルムは、前記のプラスチックフィルム用原料の中から選んだ任意の1種と、このプラスチック原料と同一の、又は相溶性が良く且つフィルム成形条件を同一とすることのできるプラスチックフィルム原料に前記導電性微粒子を所定量添加したものを、同時に共押し出しすることによって容易に製造することができる。

共押し出しによるフィルムの製造条件は公知の技術の中から適宜設定することができるが、通常は、2台の押し出し機、並びに共押し出し用としてフィードブロック又はマルチマニホールドを持ったTダイを使用する。各層の厚み制御を厳密に行う場合にはマニホールドタイプのTダイを使用することが好ましい。

マニホールドタイプのTダイを使用して3層の

積層を行う場合には、外側の2層に導電性微粒子を含有せしめることにより、両面に帯電防止層を有するプラスチックフィルムとすることができ、外側の2層に導電性微粒子を含まない場合には、中間に帯電防止層を有するプラスチックフィルムとすることができる。これらのフィルムは、常法に従って1軸延伸又は2軸延伸することが好ましい。

帯電防止層の厚みは、全プラスチックフィルムの厚みの50%以下とすることが好ましく、特に1 $\mu$ 以下とすることが好ましい。帯電防止層の厚みを厚くし過ぎると、製造コストが高くなるのみならず、フィルム全体の強度を劣化させるので好ましくない。

本発明の帯電防止層を有するプラスチックフィルムは、導電性を $10^8 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ とした場合にはガラスや壁等の帯電防止シートとして使用することができる。又導電性を $10^5 \sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ とした場合には静電記録材料やタッチパネルとして、又 $10^2 \sim 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ とした場合に

は電磁バリアーとして使用することができる。

更に、片面に粘着層を設けることにより、その使用方法を容易とし用途を広げることにもできる。

#### (発明の効果)

本発明の帯電防止層を有するプラスチックフィルムは導電性粒子として微粒子化した金属酸化物を使用しているので良好な透明性を容易に得ることができる。又、本発明で使用する導電性粒子はイオン伝導で有るために、湿度によって影響されないのみならず、フィルム中に練り込んであり、且つ共押し出しによりフィルム同志を圧着製造するので、フィルム同志の密着が極めて良好であり、フィルム全体としての帯電防止能は永久的である。更に、帯電防止層が表面にある場合には、練り込んだ導電性粒子によって表面に微小な凹凸が形成されるので、フィルムの滑性が改善されるという2次の効果をも有する。

以下、本発明を実施例によって更に詳述するが、本発明はこれによって限定されるものではない。  
実施例1.

#### [酸化スズ-酸化アンチモン複合分散液の調整]

塩化第二スズ水和物230重量部と三塩化アンチモン23重量部をエタノール300重量部に溶解し均一溶液を得た。この溶液に1Nの水酸化ナトリウム水溶液を前記溶液のpHが3になるまで滴下し、コロイド状酸化第二スズと酸化アンチモンの共沈澱を得た。得られた共沈澱を50℃に24時間放置し、赤褐色のコロイド状沈澱を得た。

赤褐色コロイド状沈澱を遠心分離により分離した。過剰なイオンを除くために沈澱に水を加え遠心分離によって水洗した。この操作を3回繰り返して過剰イオンを除去した。

過剰イオンを除去したコロイド状沈澱200重量部を水1500重量部に再分散し、600℃に加熱した焼成炉中に噴霧し、青味があった平均粒子径0.15 $\mu$ の酸化スズ-酸化アンチモン複合物の微粒子粉末を得た。この微粒子粉末の比抵抗は $2.5 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

得られた導電性微粒子を70重量%含有させたポリエチレンテレフタレート(PETと略す)と、

導電性微粒子を含まないPETフィルムを共押し出しにより積層し、常法により2軸延伸を行い、総厚50 $\mu$ で、両面に約1 $\mu$ の帯電防止層を有するフィルムを得た。

このようにして得た本発明のフィルムと、比較のために導電性微粒子を含まないPETフィルムについて、表面抵抗、静摩擦係数( $\mu_s$ )及び動摩擦係数( $\mu_k$ )を測定した結果は表1の通りであった。

表 1

30%RH における			
試料	表面抵抗 ( $\Omega$ )	ヘイズ	$\mu_s$ $\mu_k$
本発明の			
フィルム	$5 \times 10^8$	10%	0.36 0.30
PET			
フィルム	$10^{10}$ 以上	1%	1 以上

但し、各測定は次のようにして行った。

$\mu_s$  及び  $\mu_k$  の測定は ASTM D 1894 の方法に

よって行った。

表面抵抗の測定は、試料の表面抵抗を25℃、10%RHの雰囲気中で、絶縁抵抗測定器VE—30型（川口電気製）を用いて行った。

ヘイズ度の測定は、各試料について積分球式ヘイズメーター（日本精密光学製SEP—H—S型）で測定した。

表1の結果から明らかな如く、本発明のフィルムは透明性が良く、低温度においても十分に帯電防止能を有する上、フィルムの滑性においても良好となることが実証された。

特許出願人 富士写真フィルム株式会社

代理人 弁理士 滝田清輝